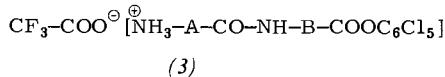
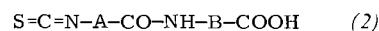
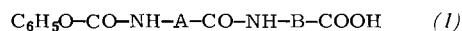


zu Copolyamiden mit alternierender Sequenz polykondensieren. Bei (1) und (2) sind jedoch Temperaturen von 180–250°C notwendig, so daß hier die besten Ergebnisse durch Kondensation in der Schmelze erzielt werden.



A, B = zweibindiger aliphatischer oder aromatischer Rest

Bei Copolyamiden der *p*-Aminobenzoësäure und aliphatischer Aminocarbonsäuren läßt sich die Sequenz anhand von ^1H -NMR-Spektren, und zwar an den Signalen der aliphatischen Protonen, überprüfen. Bei rein aliphatischen Copolyamiden reicht das Auflösungsvermögen der ^1H -NMR-Spektren nicht mehr aus, doch können über die Carbonyl-C-Signale der ^{13}C -NMR-Spektren homologe und alternierende Sequenzen unterschieden werden. Diese Sequenzanalysen zeigten, daß Ummadierungsreaktionen die alternierenden Sequenzen bei Kondensationstemperaturen $> +200^\circ\text{C}$ stören.

Strukturuntersuchungen an Fibrinogen in Lösung

Von K. Lederer (Vortr.), R. Hammel und J. Schurz^[*]

Wir untersuchten Lösungen von Fibrinogen ($c=3-20\text{ g/l}$) durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung (RKWS) und Viskositätsmessung. Die RKWS zeigte bei sehr kleinen Winkeln eine starke Abhängigkeit von der Probenpräparation – bei sehr geringer Konzentrationsabhängigkeit der auf die Einheit der Konzentration bezogenen Daten. Diese auf Aggregate zurückzuführenden Störungen konnten durch Filtration der Lösungen weitgehend ausgeschaltet werden. Die RKWS an den filtrierten Lösungen ergab einen Streumassenradius $R = 122\text{ \AA}$, ein Molekulargewicht $M = 335\,000 \pm 25\,000$ und einen Querschnittsstreumassenradius $R_q = 24\text{ \AA}$, woraus bei Annahme einer stäbchenförmigen Gestalt die Länge des Fibrinogenmoleküls $L = 430\text{ \AA}$ gefolgt werden kann. Dagegen ergaben die Viskositätsmessungen bei Scher Gefällen $q = 10^4 - 5 \cdot 10^5\text{ s}^{-1}$ eine recht geringe Strukturviskosität, die bei Voraussetzung des aus Strömungsdoppelbrechungsmessungen bekannten Wertes der Rotationsdiffusionskonstanten $D_{\text{rot}} = 40\,000\text{ s}^{-1}$ auf ein Achsenverhältnis $p \leq 5$ schließen läßt.

Diese Ergebnisse und ältere Ergebnisse anderer Autoren lassen sich mit den berechneten Eigenschaften von Fibrinogenmodellen vergleichen. Die beste Übereinstimmung aller Daten scheint bei Annahme einer wurstförmigen Gestalt des Fibrinogenmoleküls mit der Länge $L = 450\text{ \AA}$ und der Dicke $2R = 90\text{ \AA}$ gegeben, wie sie Bachmann, Schmitt, Hammel und Lederer^[1] aufgrund elektronenmikroskopischer Aufnahmen an Präparaten vorschlagen, die mit der Sprühgefrierätzungsmethode hergestellt worden waren. Das große Volumen dieses Modells ($V = 3 \cdot 10^6\text{ \AA}^3$) ergibt die für Proteine ungewöhnlich hohe Hydratation von ca. 5 g $\text{H}_2\text{O}/\text{g}$ Fibrinogen. Es ist nicht auszuschließen, daß die stark gequollene Struktur des Fibrinogens eine beträchtliche Flexibilität aufweist.

[*] Doz. Dr. K. Lederer, Dr. R. Hammel und Prof. Dr. J. Schurz
Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Alexanderstraße 24

[1] L. Bachmann, W. W. Schmitt-Fumian, R. Hammel u. K. Lederer, noch unveröffentlicht.

Matrizenpolymerisation von Methylmethacrylat

Von T. Miyamoto (Vortr.), S. Tomoshige und H. Inagaki^[*]

Vor kurzem haben wir festgestellt, daß die stereospezifische Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) unter speziellen Bedingungen u. a. einen Stereokomplex ergibt. Er besteht aus einem Gemisch aus iso- und syndiotaktischem Polymethylmethacrylat (PMMA) und ist in der aceton-unlöslichen Fraktion enthalten.

Diese Arbeit behandelt spezifische Aspekte von PMMA, das mit n-Butylmagnesiumchlorid in Toluol bei -50°C hergestellt wurde. Wir haben eine neue präparative Technik entwickelt, um die Stereokomplexe in die Komponenten aufzutrennen. Das Prinzip dieser Technik besteht in der konkurrierenden Adsorption zweier verschieden taktischer PMMA in Lösung an die Oberfläche eines Adsorptionsmittels wie Kieselgel (Lösungsmittel: Chloroform).

Mit unserer Technik ist es gelungen, die aceton-unlöslichen Fraktionen der Produkte, die durch Polymerisation in Abwesenheit von vorgebildetem PMMA (Blank-Polymerisation) erhalten wurden, in die isotaktische und syndiotaktische Komponente in präparativem Maßstabe aufzutrennen. Der Anteil isotaktischer Triaden in der isotaktischen Komponente war bemerkenswert hoch (etwa 85%), während der Anteil syndiotaktischer Triaden in der syndiotaktischen Komponente etwa 60–70% betrug. Das Molekulargewicht der syndiotaktischen Komponente war beträchtlich niedriger als dasjenige der isotaktischen Komponente. Ferner wurde eine Beziehung zwischen der sterischen Struktur der gesamten Polymerisate und dem Monomer-Umsatz festgestellt, und zwar entstanden bei niedrigeren Umsätzen (10%) überwiegend hoch-isotaktische Produkte, während die Isotaktizität mit steigendem Umsatz bis zu einem konstanten Wert abnahm. Aus dem Verhalten der aceton-löslichen Fraktionen bei der Dünnschicht-Chromatographie ging hervor, daß sie ataktisch waren.

Die Polymerisate, die in Gegenwart von vorgebildetem isotaktischem PMMA (Matrizenpolymerisation) erhalten wurden, sind im scharfen Gegensatz zu den durch Blank-Polymerisation gewonnenen Produkten besonders dann überwiegend syndiotaktisch, wenn das Mengenverhältnis von entstandenem und zugegebenem Polymerem niedriger als etwa 2 ist. Die Molekulargewichte von entstandenem und zugegebenem Polymerem scheinen miteinander in keiner spezifischen Beziehung zu stehen.

[*] Dr. T. Miyamoto, Dipl.-Chem. S. Tomoshige und Prof. Dr. H. Inagaki
Institute for Chemical Research, Kyoto University
Uji, Kyoto-fu 611 (Japan)

Synthese von Makromolekülen mit definierten Eigenschaften durch enzymatische Polykondensation

Von B. Pfannemüller^[*]

Die Kinetik der durch Phosphorylase katalysierten Polykondensation von Glucose-1-phosphat zu α -(1 \rightarrow 4)-Glucan (Amylose) mit Maltotetraose und höheren Oligomeren als Starter ist analog der Kinetik der anionischen Polymerisation mit Butyllithium. Dem Starter bei der phosphorolytischen Synthese entspricht der Initiator bei der anionischen Polymerisation. Bei der enzymatischen Polykondensation ist jedoch das Monomere, bei der anionischen Polymerisation die wachsende Kette aktiviert.

[*] Dr. B. Pfannemüller
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31